

Thermochimie
Calculatrice autorisée, sans document
S6CHTHERM 2^{ème} semestre 2^{ère} session
2011
Durée 2h00

Dans tout l'exercice, vous vous efforcerez de donner les résultats numériques avec un nombre cohérent de chiffres significatifs

I La solubilité

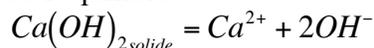
L'expression générale du potentiel chimique d'un soluté i en solution aqueuse peut se mettre sous la forme:

$$\mu_i = g + (b \cdot c) \ln\left(\frac{d \cdot e}{f}\right) \quad (\text{On considère négligeable l'influence de la pression})$$

La concentration C_i sera choisie comme grandeur de composition.

- 1) Identifiez, dimensionnez chaque terme g, b, c, d, e, f
- 2) Dans quel cas μ_i est-il égal à g , peut-on atteindre g expérimentalement ?

À 25°C la solubilité (dans l'eau pure) de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ est $s = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
On rappelle que K_s est la constante de l'équilibre :



- 3) Définissez la variance. Quelle est la variance de l'équilibre précédent quand l'hydroxyde de calcium est introduit pur au départ ?
- 4) Exprimez K_s , en utilisant la loi d'action de masse,.
- 5) Avec la solubilité, évaluer K_s , en déduire le produit de solubilité pK_s expérimental.
- 6) Le pK_s tiré des grandeurs thermodynamiques vaut 5,30. Comment expliquez vous la différence avec le calcul expérimental?
- 7) En déduire le coefficient d'activité moyen des ions (c'est-à-dire en attribuant le même coefficient d'activité aux deux ions Ca^{2+} et OH^-)

À 25° C, on dispose d'un litre de solution saturée d'hydroxyde de Calcium, l'équilibre est donc atteint.

- 8) Comment se déplace l'équilibre si on diminue faiblement la pression ? (Expliquez sans démontrer)
- 9) Comment se déplace l'équilibre si on ajoute 10 mL d'eau ? (Expliquez sans démontrer)
- 10) Comment se déplace l'équilibre si on ajoute 10 mL de solution de soude à 0,1 mol.L⁻¹? (Expliquez sans démontrer)

II L'acide nitrique

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire eau acide nitrique sous une pression de 735 mm de mercure est représenté ci-dessous. La fraction massique en acide nitrique est portée en abscisse, la température en ordonnée.

- 1) À quelles phases correspondent les domaines du diagramme notés 1, 2, 3 et 4.
- 2) Comment sont appelées les différentes courbes ?
- 3) Quel nom donne-t-on au mélange dont la composition correspond à l'abscisse de l'extremum.
- 4) Quelles propriétés possède ce mélange ?

Un mélange eau acide nitrique constitué de 4 mol contient 0,3 mol d'acide nitrique.

- 5) Calculer la fraction **massique** en acide nitrique du mélange.
- 6) Comment se présente ce mélange à 100°C (préciser la nature de la phase ou des phases).
- 7) À quelle température va-il bouillir ?
On chauffe ce mélange jusqu'à la température de 110°C.
- 8) À cette température, donnez la masse m de la phase liquide et sa fraction massique en acide nitrique?
- 9) Quelle est alors la masse d'acide nitrique liquide ?
- 10) On distille ce mélange, qu'obtient-on en tête de colonne à distiller ?

III L'équilibre de boudouard



Les gaz seront supposés parfaits, l'enthalpie libre standard de la réaction est (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$\Delta_r G = 172430 - 176 \cdot T$$

- 1) Quels sont les paramètres intensifs qui caractérisent l'état d'équilibre
- 2) En calculant la variance, déterminer le nombre de paramètres intensifs que peut choisir l'expérimentateur pour caractériser parfaitement l'équilibre?
- 3) Exprimer l'Affinité chimique du système.

On considère l'équilibre de Boudouard atteint. Comment se déplace l'équilibre quand:

- 4) À pression constante, on introduit une petite quantité de carbone. (Expliquez sans démontrer)
- 5) À pression constante, on augmente la température. (Expliquez sans démontrer)
- 6) À température constante, on baisse légèrement la pression. (Démontrer)
- 7) L'équilibre est établi à 1000 K sous 1 bar. Simultanément on augmente la pression de 0,05 bar et on augmente la température de 1 K. Dans quel sens se déplace l'équilibre de Boudouard? (Démontrer)

On se propose d'étudier la proportion de CO présente dans l'atmosphère d'un haut-fourneau dans lequel l'équilibre de boudouard est réalisé.

Dans un haut-fourneau, la pression totale P_T est constante, elle vaut une atmosphère (à peu près 1 bar),.

- 8) Calculez la constante d'équilibre K à 650 °C
- 9) En introduisant la proportion $y = \frac{P_{\text{CO}}}{P_T}$, donnez la relation entre y , K , P_T , (et P°)
- 10) Que vaut y à 650 °C, dans un haut fourneau ?

On donne

La relation de Gibbs Helmholtz:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Élément	Masse Molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	1
O	16
N	14

Nom :

Prénom :

ANNEXE

